



特許出願
(特許法第38条ただし書)
の決定による特許出願

昭和47年12月20日

特許序長官 三 名 幸 夫 殿

1. 発明の名称 **縮化ビニル系樹脂組成物**
2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨
3. 発明者

住所 広島県大竹市西条2-9

三菱レイヨン小島社宅

氏 名 井 手 文 雄

(ほか2名)

- #### 4. 特許出願人

住所 東京都中央区京橋 2丁目8番地

名 称 (603)三菱レイヨン株式会社

代表者 清水 喜三郎

- ### 5. 代理人

住 所 東京都港区芝罘平町13番地 静光虎ノ門ビル
電 話 504-0721

氏名 井理士 (6579) 青 木

(原カ 3 名)

式查 方解

生記

48 001161

①日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-90338

④公開日 昭49.(1974).8.23

②特願昭 48-1161

②出願日 昭47.(1972)12.29

審査請求 未請求 (全24頁)

庁内整理番号

⑤②日本分類

6574 48

25(1)C 121 . 83

7188 45

26(3)E162.1

7188 45

26(3)E162.21

[illegible]

[illegible]

質多エドに (A) 成分の割合を求め、(B) 成分
 と求、加へて割合を求め、エドに (B) 成分と割合を
 加、割合を求め、(A) 成分と求、加へて割合を求め、
 二倍成分物 (E) の、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、7.6、7.7、7.8、7.9、8.0、8.1、8.2、8.3、8.4、8.5、8.6、8.7、8.8、8.9、9.0、9.1、9.2、9.3、9.4、9.5、9.6、9.7、9.8、9.9、10.0、10.1、10.2、10.3、10.4、10.5、10.6、10.7、10.8、10.9、11.0、11.1、11.2、11.3、11.4、11.5、11.6、11.7、11.8、11.9、12.0、12.1、12.2、12.3、12.4、12.5、12.6、12.7、12.8、12.9、13.0、13.1、13.2、13.3、13.4、13.5、13.6、13.7、13.8、13.9、14.0、14.1、14.2、14.3、14.4、14.5、14.6、14.7、14.8、14.9、15.0、15.1、15.2、15.3、15.4、15.5、15.6、15.7、15.8、15.9、16.0、16.1、16.2、16.3、16.4、16.5、16.6、16.7、16.8、16.9、17.0、17.1、17.2、17.3、17.4、17.5、17.6、17.7、17.8、17.9、18.0、18.1、18.2、18.3、18.4、18.5、18.6、18.7、18.8、18.9、19.0、19.1、19.2、19.3、19.4、19.5、19.6、19.7、19.8、19.9、20.0、20.1、20.2、20.3、20.4、20.5、20.6、20.7、20.8、20.9、21.0、21.1、21.2、21.3、21.4、21.5、21.6、21.7、21.8、21.9、22.0、22.1、22.2、22.3、22.4、22.5、22.6、22.7、22.8、22.9、23.0、23.1、23.2、23.3、23.4、23.5、23.6、23.7、23.8、23.9、24.0、24.1、24.2、24.3、24.4、24.5、24.6、24.7、24.8、24.9、25.0、25.1、25.2、25.3、25.4、25.5、25.6、25.7、25.8、25.9、26.0、26.1、26.2、26.3、26.4、26.5、26.6、26.7、26.8、26.9、27.0、27.1、27.2、27.3、27.4、27.5、27.6、27.7、27.8、27.9、28.0、28.1、28.2、28.3、28.4、28.5、28.6、28.7、28.8、28.9、29.0、29.1、29.2、29.3、29.4、29.5、29.6、29.7、29.8、29.9、30.0、30.1、30.2、30.3、30.4、30.5、30.6、30.7、30.8、30.9、31.0、31.1、31.2、31.3、31.4、31.5、31.6、31.7、31.8、31.9、32.0、32.1、32.2、32.3、32.4、32.5、32.6、32.7、32.8、32.9、33.0、33.1、33.2、33.3、33.4、33.5、33.6、33.7、33.8、33.9、34.0、34.1、34.2、34.3、34.4、34.5、34.6、34.7、34.8、34.9、35.0、35.1、35.2、35.3、35.4、35.5、35.6、35.7、35.8、35.9、36.0、36.1、36.2、36.3、36.4、36.5、36.6、36.7、36.8、36.9、37.0、37.1、37.2、37.3、37.4、37.5、37.6、37.7、37.8、37.9、38.0、38.1、38.2、38.3、38.4、38.5、38.6、38.7、38.8、38.9、39.0、39.1、39.2、39.3、39.4、39.5、39.6、39.7、39.8、39.9、40.0、40.1、40.2、40.3、40.4、40.5、40.6、40.7、40.8、40.9、41.0、41.1、41.2、41.3、41.4、41.5、41.6、41.7、41.8、41.9、42.0、42.1、42.2、42.3、42.4、42.5、42.6、42.7、42.8、42.9、43.0、43.1、43.2、43.3、43.4、43.5、43.6、43.7、43.8、43.9、44.0、44.1、44.2、44.3、44.4、44.5、44.6、44.7、44.8、44.9、45.0、45.1、45.2、45.3、45.4、45.5、45.6、45.7、45.8、45.9、46.0、46.1、46.2、46.3、46.4、46.5、46.6、46.7、46.8、46.9、47.0、47.1、47.2、47.3、47.4、47.5、47.6、47.7、47.8、47.9、48.0、48.1、48.2、48.3、48.4、48.5、48.6、48.7、48.8、48.9、49.0、49.1、49.2、49.3、49.4、49.5、49.6、49.7、49.8、49.9、50.0、50.1、50.2、50.3、50.4、50.5、50.6、50.7、50.8、50.9、51.0、51.1、51.2、51.3、51.4、51.5、51.6、51.7、51.8、51.9、52.0、52.1、52.2、52.3、52.4、52.5、52.6、52.7、52.8、52.9、53.0、53.1、53.2、53.3、53.4、53.5、53.6、53.7、53.8、53.9、54.0、54.1、54.2、54.3、54.4、54.5、54.6、54.7、54.8、54.9、55.0、55.1、55.2、55.3、55.4、55.5、55.6、55.7、55.8、55.9、56.0、56.1、56.2、56.3、56.4、56.5、56.6、56.7、56.8、56.9、57.0、57.1、57.2、57.3、57.4、57.5、57.6、57.7、57.8、57.9、58.0、58.1、58.2、58.3、58.4、58.5、58.6、58.7、58.8、58.9、59.0、59.1、59.2、59.3、59.4、59.5、59.6、59.7、59.8、59.9、60.0、60.1、60.2、60.3、60.4、60.5、60.6、60.7、60.8、60.9、61.0、61.1、61.2、61.3、61.4、61.5、61.6、61.7、61.8、61.9、62.0、62.1、62.2、62.3、62.4、62.5、62.6、62.7、62.8、62.9、63.0、63.1、63.2、63.3、63.4、63.5、63.6、63.7、63.8、63.9、64.0、64.1、64.2、64.3、64.4、64.5、64.6、64.7、64.8、64.9、65.0、65.1、65.2、65.3、65.4、65.5、65.6、65.7、65.8、65.9、66.0、66.1、66.2、66.3、66.4、66.5、66.6、66.7、66.8、66.9、67.0、67.1、67.2、67.3、67.4、67.5、67.6、67.7、67.8、67.9、68.0、68.1、68.2、68.3、68.4、68.5、68.6、68.7、68.8、68.9、69.0、69.1、69.2、69.3、69.4、69.5、69.6、69.7、69.8、69.9、70.0、70.1、70.2、70.3、70.4、70.5、70.6、70.7、70.8、70.9、71.0、71.1、71.2、71.3、71.4、71.5、71.6、71.7、71.8、71.9、72.0、72.1、72.2、72.3、72.4、72.5、72.6、72.7、72.8、72.9、73.0、73.1、73.2、73.3、73.4、73.5、73.6、73.7、73.8、73.9、74.0、74.1、74.2、74.3、74.4、74.5、74.6、74.7、74.8、74.9、75.0、75.1、75.2、75.3、75.4、75.5、75.6、75.7、75.8、75.9、76.0、76.1、76.2、76.3、76.4、76.5、76.6、76.7、76.8、76.9、77.0、77.1、77.2、77.3、77.4、77.5、77.6、77.7、77.8、77.9、78.0、78.1、78.2、78.3、78.4、78.5、78.6、78.7、78.8、78.9、79.0、79.1、79.2、79.3、79.4、79.5、79.6、79.7、79.8、79.9、80.0、80.1、80.2、80.3、80.4、80.5、80.6、80.7、80.8、80.9、81.0、81.1、81.2、81.3、81.4、81.5、81.6、81.7、81.8、81.9、82.0、82.1

[illegible]

[illegible][illegible]

[illegible][illegible]

以下実施例にて、本発明を詳細に説明する。

實施例一

順徳傳 不仁環流今世界つゝ底底に悪水 200部

「ザ・アトルス」乃琉球琉球エステレン-9-編1.5部 過夜醋アミニ

6. 0.2 部 T₂Ca 14219712-1 80 部 14219712-1 20 部

M-774w入wカワ'9x 0.03部と下江込外 容界内下家系にて置型

12.03 覆坪下 反布衣暴 26.5°C に昇温し、4時10分加熱終了

12 反転と定数結了 (I) の構成要素 (A) 成分に相当

大分県立総合資料館蔵

由飞建路添加，添加后厚度12mm，余量环境控制后

冷却し生成した二硫化炭素は、 CS_2 を抽出し、洗淨、水洗

經歴記、諺料(9)2頁大、口述「口述作」1:2 諺料(5)(6)(7)(8)

7. 圖レ試料(6)に50部のAを、 $\times 97.1$ に1と $\times 20 \frac{3}{8}$ の24と

PT292-167545 聯合後 30 張 39 人 4 月 1977 1-1 戶 6 加 有 合 19:00

7-240, 35部, 14~19791-162033のI427915-

五

1131

重慶分區聯合政府成立紀念 1949.12.13

2025年10月1日 星期三 13:13 水藻生油店

AC-115-23系の電合在船荷取用... 事入庫... 運銷... 運銷...

温度 第一級の方法に注意に調節される。

因在成立(即)前未成立三合會公司之合資法以通營の7531層合

11-12-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100-101-102-103-104-105-106-107-108-109-110-111-112-113-114-115-116-117-118-119-120-121-122-123-124-125-126-127-128-129-130-131-132-133-134-135-136-137-138-139-140-141-142-143-144-145-146-147-148-149-150-151-152-153-154-155-156-157-158-159-160-161-162-163-164-165-166-167-168-169-170-171-172-173-174-175-176-177-178-179-180-181-182-183-184-185-186-187-188-189-190-191-192-193-194-195-196-197-198-199-200-201-202-203-204-205-206-207-208-209-210-211-212-213-214-215-216-217-218-219-220-221-222-223-224-225-226-227-228-229-230-231-232-233-234-235-236-237-238-239-240-241-242-243-244-245-246-247-248-249-250-251-252-253-254-255-256-257-258-259-260-261-262-263-264-265-266-267-268-269-270-271-272-273-274-275-276-277-278-279-280-281-282-283-284-285-286-287-288-289-290-291-292-293-294-295-296-297-298-299-300-301-302-303-304-305-306-307-308-309-310-311-312-313-314-315-316-317-318-319-320-321-322-323-324-325-326-327-328-329-330-331-332-333-334-335-336-337-338-339-340-341-342-343-344-345-346-347-348-349-350-351-352-353-354-355-356-357-358-359-360-361-362-363-364-365-366-367-368-369-370-371-372-373-374-375-376-377-378-379-380-381-382-383-384-385-386-387-388-389-390-391-392-393-394-395-396-397-398-399-400-401-402-403-404-405-406-407-408-409-410-411-412-413-414-415-416-417-418-419-420-421-422-423-424-425-426-427-428-429-430-431-432-433-434-435-436-437-438-439-440-441-442-443-444-445-446-447-448-449-450-451-452-453-454-455-456-457-458-459-460-461-462-463-464-465-466-467-468-469-470-471-472-473-474-475-476-477-478-479-480-481-482-483-484-485-486-487-488-489-490-491-492-493-494-495-496-497-498-499-500-501-502-503-504-505-506-507-508-509-510-511-512-513-514-515-516-517-518-519-520-521-522-523-524-525-526-527-528-529-530-531-532-533-534-535-536-537-538-539-540-541-542-543-544-545-546-547-548-549-550-551-552-553-554-555-556-557-558-559-560-561-562-563-564-565-566-567-568-569-570-571-572-573-574-575-576-577-578-579-580-581-582-583-584-585-586-587-588-589-590-591-592-593-594-595-596-597-598-599-600-601-602-603-604-605-606-607-608-609-610-611-612-613-614-615-616-617-618-619-620-621-622-623-624-625-626-627-628-629-630-631-632-633-634-635-636-637-638-639-640-641-642-643-644-645-646-647-648-649-650-651-652-653-654-655-656-657-658-659-660-661-662-663-664-665-666-667-668-669-670-671-672-673-674-675-676-677-678-679-680-681-682-683-684-685-686-687-688-689-690-691-692-693-694-695-696-697-698-699-700-701-702-703-704-705-706-707-708-709-710-711-712-713-714-715-716-717-718-719-720-721-722-723-724-725-726-727-728-729-730-731-732-733-734-735-736-737-738-739-740-741-742-743-744-745-746-747-748-749-750-751-752-753-754-755-756-757-758-759-760-761-762-763-764-765-766-767-768-769-770-771-772-773-774-775-776-777-778-779-780-781-782-783-784-785-786-787-788-789-790-791-792-793-794-795-796-797-798-799-800-801-802-803-804-805-806-807-808-809-810-811-812-813-814-815-816-817-818-819-820-821-822-823-824-825-826-827-828-829-830-831-832-833-834-835-836-837-838-839-840-841-842-843-844-845-846-847-848-849-850-851-852-853-854-855-856-857-858-859-860-861-862-863-864-865-866-867-868-869-870-871-872-873-874-875-876-877-878-879-880-881-882-883-884-885-886-887-888-889-890-891-892-893-894-895-896-897-898-899-900-901-902-903-904-905-906-907-908-909-910-911-912-913-914-915-916-917-918-919-920-921-922-923-924-925-926-927-928-929-930-931-932-933-934-935-936-937-938-939-940-941-942-943-944-945-946-947-948-949-950-951-952-953-954-955-956-957-958-959-960-961-962-963-964-965-966-967-968-969-970-971-972-973-974-975-976-977-978-979-980-981-982-983-984-985-986-987-988-989-990-991-992-993-994-995-996-997-998-999-1000-1001-1002-1003-1004-1005-1006-1007-1008-1009-1010-1011-1012-1013-1014-1015-1016-1017-1018-1019-1020-1021-1022-1023-1024-1025-1026-1027-1028-1029-1030-1031-1032-1033-1034-1035-1036-1037-1038-1039-1040-1041-1042-1043-1044-10

[illegible]

(A) 森林

○成金三ノルハ人理自ニ瑞所後 於カキテ7-5合1500ヲ用ヒタリ

通次郎は赤松館との混合時に同時に取られたものは及ばた

H_2O 及び H_2SO_4 の濃化による。濃化による (I) と (A) の全量は (B) である。

「その方法」の一に行はれて「方法」に従は

1956年12月1日 星期日 12月1日 星期日

[illegible]

1001

1001

4

表-1 (A) 表合の重合後(旧)成・加添加重合物の例

二胺系含胺口組成	加工特性		
	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分
成分	MMA ²¹	EA ²²	MMA ²³
(a)	70	20	10
(b)	50	20	30
(c)	35	20	45
試驗例			
(1)	10	30	60
(2)	10	20	70
(3)	30	70	0
(4)	70	30	0
(5)	0	0	100

加工特性	加工特性		
	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分
成分	MMA ²¹	EA ²²	MMA ²³
(a)	70	20	10
(b)	50	20	30
(c)	35	20	45
試驗例			
(1)	10	30	60
(2)	10	20	70
(3)	30	70	0
(4)	70	30	0
(5)	0	0	100

81) 144649792-1.

1-14647942-1 (28)

2.3) $C = 0.109 / 100$, $7007.124 \text{ 磅} \times 0.475 \text{ 度} (25^\circ \text{C})$

163

主として同様に、標準作には、40部のメキル×97リットルと60部の
 丸、丸×97リットルとの共重配合の70部と50リットル
 ×97リットルの30部とから最終生成物がメキル×97リ
 ットルと28部と丸×97リットル(42部)の(1)成分と
 30部の50リットル×97リットル(4)成分とからなる此物
 質(6)と、更に20部のメキル×97リットルと80部の丸×
 97リットルとの共重配合の70部と50リットル×97リ
 ットルと30部とからメキル×97リットルと14部、丸×
 97リットルと56部、50リットル×97リットルと

以下余六

(20)

~~—229—~~

[illegible]

卷-2 (A) 成本 (B) 成本 (C) 成本 (D) 成本

混合液混合液组成		加工特性			
(A) 成分	(B) 成分	(A) (%)	(B) (%)	(A) 数值	(B) 数值
材料番号	NMA BMA + MMA	20	80	0.2	0.2
不溶物別					
(D)	56 14 30 A	<60	88	0.2	A
(E)	42 28 30 A	60	9.3	0.2	A
(F)	63 7 30 A	<60	7.2	0.2	AB
材料別					
(G)	28 42 30 A	40	38.8	0.4	A
(H)	14 56 30 A	25	36.2	0.6	A

(23)

1227

[illegible][illegible]

[illegible]

二成分化合物組成		加工特性	
(A)成分	+ (B)成分	(%)	(A)
HA MA AU St BM DOB EDMA	MMA	加工特性優	10.00
(d) 50 20 - - - - -	30	A	8.3 0.2
(m) 50 15 5 - - - - -	30	A	8.4 0.2
(n) 50 15 - 5 - - - - -	30	A	10.5 0.3
(o) 50 5 - - - 15 - - -	30	A	8.1 0.2
(p) 49.9 20 - - - 0.1 - -	30	A	8.2 0.2
(q) 49.9 20 - - - - 0.1	30	A	8.3 0.2

(22)

[illegible]

第11 入金299円
 第12 7月7日入金
 第13 入金2
 第14 入金240円
 第15 入金240円
 第16 入金240円
 実施例-6
 本表明に示す通り、種々の加工材料を以て、一例として実施例-2の条件に於いて用いた場合の加工結果を以下に示す。
 加工後の材料の寸法は、
 1) 実施例-1に準じた条件にて25mm厚の板に加工したものを、
 25mm厚の板に加工して、
 試験片を作製し、
 試験片の寸法は、
 長さ200mm、
 幅25mm、
 高さ25mm、
 重量4.6g、
 密度2.7g/cm³、
 強度460%、
 弾性率2.7GPa、
 熱膨張係数1.8×10⁻⁵/℃、
 熱伝導率0.1W/mK、
 熱容量0.1J/gK、
 熱安定性100%、
 耐燃性A、
 耐衝撃性B、
 耐疲労性C、
 耐老化性D、
 耐腐蝕性E、
 耐環境性F、
 耐電圧性G、
 耐電流性H、
 耐電圧降下性I、
 耐電流降下性J、
 耐電圧降下率K、
 耐電流降下率L、
 耐電圧降下率M、
 耐電流降下率N、
 耐電圧降下率O、
 耐電流降下率P、
 耐電圧降下率Q、
 耐電流降下率R、
 耐電圧降下率S、
 耐電流降下率T、
 耐電圧降下率U、
 耐電流降下率V、
 耐電圧降下率W、
 耐電流降下率X、
 耐電圧降下率Y、
 耐電流降下率Z、
 耐電圧降下率AA、
 耐電流降下率AB、
 耐電圧降下率AC、
 耐電流降下率AD、
 耐電圧降下率AE、
 耐電流降下率AF、
 耐電圧降下率AG、
 耐電流降下率AH、
 耐電圧降下率AI、
 耐電流降下率AJ、
 耐電圧降下率AK、
 耐電流降下率AL、
 耐電圧降下率AM、
 耐電流降下率AN、
 耐電圧降下率AO、
 耐電流降下率AP、
 耐電圧降下率AQ、
 耐電流降下率AR、
 耐電圧降下率AS、
 耐電流降下率AT、
 耐電圧降下率AU、
 耐電流降下率AV、
 耐電圧降下率AW、
 耐電流降下率AX、
 耐電圧降下率AY、
 耐電流降下率AZ、
 耐電圧降下率BA、
 耐電流降下率BB、
 耐電圧降下率BC、
 耐電流降下率BD、
 耐電圧降下率BE、
 耐電流降下率BF、
 耐電圧降下率BG、
 耐電流降下率BH、
 耐電圧降下率BI、
 耐電流降下率BJ、
 耐電圧降下率BK、
 耐電流降下率BL、
 耐電圧降下率BM、
 耐電流降下率BN、
 耐電圧降下率BO、
 耐電流降下率BP、
 耐電圧降下率BQ、
 耐電流降下率BR、
 耐電圧降下率BS、
 耐電流降下率BT、
 耐電圧降下率BU、
 耐電流降下率BV、
 耐電圧降下率BW、
 耐電流降下率BX、
 耐電圧降下率BY、
 耐電流降下率BZ、
 耐電圧降下率CA、
 耐電流降下率CB、
 耐電圧降下率CC、
 耐電流降下率CD、
 耐電圧降下率CE、
 耐電流降下率CF、
 耐電圧降下率CG、
 耐電流降下率CH、
 耐電圧降下率CI、
 耐電流降下率CJ、
 耐電圧降下率CK、
 耐電流降下率CL、
 耐電圧降下率CM、
 耐電流降下率CN、
 耐電圧降下率CO、
 耐電流降下率CP、
 耐電圧降下率CQ、
 耐電流降下率CR、
 耐電圧降下率CS、
 耐電流降下率CT、
 耐電圧降下率CU、
 耐電流降下率CV、
 耐電圧降下率CW、
 耐電流降下率CX、
 耐電圧降下率CY、
 耐電流降下率CZ、
 耐電圧降下率DA、
 耐電流降下率DB、
 耐電圧降下率DC、
 耐電流降下率DD、
 耐電圧降下率DE、
 耐電流降下率DF、
 耐電圧降下率DG、
 耐電流降下率DH、
 耐電圧降下率DI、
 耐電流降下率DJ、
 耐電圧降下率DK、
 耐電流降下率DL、
 耐電圧降下率DM、
 耐電流降下率DN、
 耐電圧降下率DO、
 耐電流降下率DP、
 耐電圧降下率DQ、
 耐電流降下率DR、
 耐電圧降下率DS、
 耐電流降下率DT、
 耐電圧降下率DU、
 耐電流降下率DV、
 耐電圧降下率DW、
 耐電流降下率DX、
 耐電圧降下率DY、
 耐電流降下率DZ、
 耐電圧降下率EA、
 耐電流降下率EB、
 耐電圧降下率EC、
 耐電流降下率ED、
 耐電圧降下率EE、
 耐電流降下率EF、
 耐電圧降下率EG、
 耐電流降下率EH、
 耐電圧降下率EI、
 耐電流降下率EJ、
 耐電圧降下率EK、
 耐電流降下率EL、
 耐電圧降下率EM、
 耐電流降下率EN、
 耐電圧降下率EO、
 耐電流降下率EP、
 耐電圧降下率EQ、
 耐電流降下率ER、
 耐電圧降下率ES、
 耐電流降下率ET、
 耐電圧降下率EU、
 耐電流降下率EV、
 耐電圧降下率EW、
 耐電流降下率EX、
 耐電圧降下率EY、
 耐電流降下率EZ、
 耐電圧降下率FA、
 耐電流降下率FB、
 耐電圧降下率FC、
 耐電流降下率FD、
 耐電圧降下率FE、
 耐電流降下率FF、
 耐電圧降下率FG、
 耐電流降下率FH、
 耐電圧降下率FI、
 耐電流降下率FJ、
 耐電圧降下率FK、
 耐電流降下率FL、
 耐電圧降下率FM、
 耐電流降下率FN、
 耐電圧降下率FO、
 耐電流降下率FP、
 耐電圧降下率FQ、
 耐電流降下率FR、
 耐電圧降下率FS、
 耐電流降下率FT、
 耐電圧降下率FU、
 耐電流降下率FV、
 耐電圧降下率FW、
 耐電流降下率FX、
 耐電圧降下率FY、
 耐電流降下率FZ、
 耐電圧降下率GA、
 耐電流降下率GB、
 耐電圧降下率GC、
 耐電流降下率GD、
 耐電圧降下率GE、
 耐電流降下率GF、
 耐電圧降下率GG、
 耐電流降下率GH、
 耐電圧降下率GI、
 耐電流降下率GJ、
 耐電圧降下率GK、
 耐電流降下率GL、
 耐電圧降下率GM、
 耐電流降下率GN、
 耐電圧降下率GO、
 耐電流降下率GP、
 耐電圧降下率GQ、
 耐電流降下率GR、
 耐電圧降下率GS、
 耐電流降下率GT、
 耐電圧降下率GU、
 耐電流降下率GV、
 耐電圧降下率GW、
 耐電流降下率GX、
 耐電圧降下率GY、
 耐電流降下率GZ、
 耐電圧降下率HA、
 耐電流降下率HB、
 耐電圧降下率HC、
 耐電流降下率HD、
 耐電圧降下率HE、
 耐電流降下率HF、
 耐電圧降下率HG、
 耐電流降下率HH、
 耐電圧降下率HI、
 耐電流降下率HJ、
 耐電圧降下率HK、
 耐電流降下率HL、
 耐電圧降下率HM、
 耐電流降下率HN、
 耐電圧降下率HO、
 耐電流降下率HP、
 耐電圧降下率HQ、
 耐電流降下率HR、
 耐電圧降下率HS、
 耐電流降下率HT、
 耐電圧降下率HU、
 耐電流降下率HV、
 耐電圧降下率HW、
 耐電流降下率HX、
 耐電圧降下率HY、
 耐電流降下率HZ、
 耐電圧降下率IA、
 耐電流降下率IB、
 耐電圧降下率IC、
 耐電流降下率ID、
 耐電圧降下率IE、
 耐電流降下率IF、
 耐電圧降下率IG、
 耐電流降下率IH、
 耐電圧降下率II、
 耐電流降下率IJ、
 耐電圧降下率IK、
 耐電流降下率IL、
 耐電圧降下率IM、
 耐電流降下率IN、
 耐電圧降下率IO、
 耐電流降下率IP、
 耐電圧降下率IQ、
 耐電流降下率IR、
 耐電圧降下率IS、
 耐電流降下率IT、
 耐電圧降下率IU、
 耐電流降下率IV、
 耐電圧降下率IW、
 耐電流降下率IX、
 耐電圧降下率IY、
 耐電流降下率IZ、
 耐電圧降下率JA、
 耐電流降下率JB、
 耐電圧降下率JC、
 耐電流降下率JD、
 耐電圧降下率JE、

—234—

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも80% (重量%、以下同様) 以上の塩化ビニルおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体、またはこれらの混合物99.9~70部(重量部、以下同様)、ならびに

(a) 90~55%のメチルメタクリレート(a)、10~45%のアクリル酸エステル(b)および0~20%の(c)、(b)と共重合可能な他の単量体(c)からなる共重合体成分(A)99~51%とメチルメタクリレートの重合体成分(B)1~49%とからなり、(A)の単量体成分を重合後その重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)の単量体成分を重合後その重合系に(A)の単量体成分を添加し重合して得られる二成分重合体0.1~80部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

(1)

2.(1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも80%以上の塩化ビニルおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体、または、これらの混合物99.9~70部、ならびに

(a) 90~55%のメチルメタクリレート(a)、10~45%のアクリル酸エステル(b)および0~20%の(c)、(b)と共重合可能な他の単量体(c)からなる共重合体成分(A)99~51%とメチルメタクリレートの重合体成分(B)1~49%とからなり、該(A)、(B)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、両重合系をラテックス状でブレンドしたのち硬化して得られる重合体混合物0.1~80部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくはメチルメタクリレートの重合体成分(B)ならびにメチルメタクリレート(a)90~55%、アクリル酸エステル(b)10~45%および(c)、(b)と共重合可能な他の単量体(c)0~

(2)

80%からなる共重合体成分(A)からなる重合体組成物を配合してなる加工特性の改良された塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは物理的性質、化学的性質に優れているために広く用いられているが、加工温度が熱分解温度に近く、成形加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化速度が遅い等の種々の加工上の問題を有している。可塑剤の添加が、これらの欠点の一部を解決することはよく知られているが、可塑剤の揮発、逸散等の問題があるばかりに、機械的性質が低下する。

一方、いわゆる加工特性の向上を目的として、すなわち、成形品の表面を平滑にし、長時間に亘る成形工程を経てでも変らぬ光沢を保持せしめたり、ゲル化速度をはやめたり、深絞り可能なようにしたりする目的を以つて、従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつかが加工助剤として検討されてきた。

しかし、これらはいずれも重大な欠点を有している。即ち、メチルメタクリレートとステレンと

(3)

の共重合体を用いる方法(特公昭32-4140)は、この共重合体添加による溶融粘度の低下は極く微かであり、成形品の表面を平滑にする効果が小さい。ステレンとアクリロニトリルとの共重合体を加える方法(特公昭29-5246)は、樹脂組成物の熱安定性を悪化するほか、ゲル化速度や深絞り等の加工特性を改善しない。

これらの従来技術に較べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は(特公昭40-5811、46-1865)、ゲル化速度の促進効果が大きく、また高温での引張強度が増大する結果、深絞りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果を示し、従つて、硬質分野での二次加工性が大巾に改良される。その反面、未ゲル化物(フィッシュ・アイと呼ばれる)が発生し易く、また特に押出しフィルムは光沢が欠如する等の欠点を有している。特にこれを軟質の塩化ビニル樹脂の配合した場合は、相溶性を損うと示さない為に、添加ポリマーは少量の未ゲル化物となつて点在し、商品価値を著しく低減

(4)

する。この意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

本発明者等は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の組成や構造に関し、広範囲な検討を行つた結果、メチルメタクリレートの重合体成分(Ⅱ)ならびに、メチルメタクリレート(Ⅲ)、アクリル酸エステル(Ⅳ)、および必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体(Ⅴ)からなる共重合体成分(Ⅵ)からなる二段重合物あるいは重合体混合物を用いることによつて、硬質のみならず軟質の塩化ビニル組成物においても優れた分散性を有しながら、かつゲル化速度が速く、高温での引張伸びが大きいなどの優れた加工特性が得られることを見出した。

本発明に係る組成物は、

- (1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも80% (重量%以下同様)以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体又はこれらの混合物99.9~70部(重量部、以下同様)と

(5)

る。

樹脂組成物中の構成成分(Ⅶ)は次のように調整することができる。

1. メチルメタクリレート(Ⅲ)とアクリル酸エステル(Ⅳ)とを主成分とする共重合体(Ⅵ)を乳化重合後、その重合系にメチルメタクリレート(Ⅲ成分)を添加して重合するか、もしくはメチルメタクリレート(Ⅲ成分)を乳化重合後、その重合系に上記(Ⅵ)の単量体成分を添加重合する。
2. メチルメタクリレート(Ⅲ)、アクリル酸エステル(Ⅳ)を主成分とする共重合体(Ⅵ)およびポリメチルメタクリレート(Ⅱ)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテックス状でブレンドし、硬化する。

構成成分(Ⅶ)の共重合体(Ⅵ)成分中、メチルメタクリレート(Ⅲ)が90~55%でアクリル酸エステル(Ⅳ)が10~45%であることは、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エステル(Ⅳ)が上記上限量を超

(7)

- (Ⅱ) (A)メチルメタクリレート(Ⅲ)90~55%、

以上のアクリル酸エステル(Ⅳ)10~45%および(Ⅴ)、(Ⅵ)と共重合可能な他の単量体(Ⅴ)0~20%とからなる共重合体成分(Ⅵ)99~51%と(Ⅱ)メチルメタクリレートの重合体成分1~49%とからなり、(Ⅵ)の単量体成分を重合後その重合系に(Ⅲ)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(Ⅱ)の単量体成分を重合後その重合系に(Ⅵ)の単量体成分を添加し重合して得られる二段重合物、または(Ⅵ)、(Ⅱ)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテックス状で混合し凝固して得られる重合体混合物0.1~80%とからなることを特徴とする。

かかる樹脂組成物は塩化ビニル系樹脂本来の特性を損うことなく、これに種々の加工特性を付与し、しかも、硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルに対しても優れた分散性を示し、軟質分野への加工助剤の進出を可能ならしめた点にその意義がある。

以下、本発明に係る樹脂組成物の詳細を説明す

(8)

えると塩化ビニル樹脂との相溶性が低下する結果、塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は極端に悪くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題をもたらす。

本発明によるメチルメタクリレート(Ⅲ)を90~55%とする思想は上記からも明らかなように、優れた透明性、耐熱着色性ならびに分散性を得るための必須条件である。

以上の理由からアクリル酸エステル(Ⅳ)は45%以下でなければならぬが、未ゲル化物の発生を完全に防ぐ為には、少くとも共重合体(Ⅵ)成分中に10%以上存在しなければならない。これらの事実は実施例中の表-1, 2, 3に示されている。

(Ⅵ)成分中のアクリル酸エステル(Ⅳ)としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート等を挙げることができるが、特にエチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好ましい。これらは単独もしくは二種を組合せて

(8)

用いることができる。

(A)成分中にはメチルメタクリレート (a)およびアクリル酸エステル (b)の他に、本発明の特徴を損わない限度内、すなわち 80 部以下の他の共重合可能な単量体 (c)が存在してもよく、単量体 (c)としては、例えばスチレン、不飽和ニトリル、ビニルエステルなどのモノオレフィンあるいはジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性単量体ならびにローパチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の如きメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

共重合体 (A)成分とメチルメタクリレートの重合体 (B)との割合は、(A)成分が 99~51 部に対して、(B)成分が 1~49 部である。(B)成分が 49 部以下であることが、未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。49 部を超えると、未ゲル化物が発生し特に軟質配合での分散性が著しく低下する。

ゲル化速度や高温での伸度を大にする等のいわゆる二次加工性に優れた効果を得るために、(B)成

(9)

量体成分のいずれを先に重合してもよい。

重合体混合物を合成する場合は (A)、(B)両単量体成分とをそれぞれ別個に乳化重合後、両重合系をラテックス状で混合して、塩析し用いるのが好ましい。(A)成分の重合系と (B)成分の重合系をそれぞれ独自に塩析後、粉体状で混合したものを用いたり、塩化ビニル系樹脂との混合時に両者を同時に加えたりしたものは優れた加工性を示さない。

塩化ビニル系樹脂 (I)と (A)成分ならび (B)成分とからなる重合体組成物 (II)との混合方法は一般に行われている方法に従って行うことができ、特に制限はない。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例 1

攪拌機および置換冷却器つき反応容器に蒸留水 800 部、ジアルキルスルフォ酸脂酸エステル-

(11)

分は少くとも 1 部以上を使用する。1 部以下では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(A)成分と (B)成分の相乗効果によつて分散性、透明性あるいは二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらの事実を表-1, 4に示す。

上記二段重合物あるいは重合体混合物は、これを塩化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる重合度のものであつても優れた分散性を示すのだが、ゲル化特性、真空成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度をもつものが有利である。例えば 0.1 g/100 cc クロロホルム溶液で 25℃で測定した還元粘度が 1.2 以上あることが好ましい。二段重合物ならび重合体混合物を合成する際の乳化重合に際して、乳化剤としては通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては水溶性、油溶性およびレドックス系いずれの重合開始剤を用いることもできる。重合度は連鎖移動剤、重合温度等常用の方法にて調節できる。

(A)成分と (B)成分からなる二段重合物の合成法は通常のグラフト重合の方法がとられ、(A)、(B)両単

(10)

1 グ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部ならびメ
チルメタクリレート 80 部、エチルアクリレート
20 部、 α -オクチルメルカプタン 0.08 部とを仕
込み容器内を窒素にて置換したのち、攪拌下反応
5 容器を 65℃に昇温し、4 時間加熱攪拌して反応
を完結させた。(II)の構成要素の共重合体 (A)成分
の調製)その後、メチルメタクリレート 10 部
(II)の構成要素の (B)成分に相当)を 80 分間で連
続添加し、添加後更に 1 時間 80 分継続攪拌した
10 後、冷却し生成ラテックスを塩化アルミニウムを
用いて塩析し、押濾、水洗、乾燥して、試料 (a)を
得た。同様な操作にて試料 (b)、(c)を合成した。但
し、試料 (b)は 50 部のメチルメタクリレートと
80 部のエチルアクリレートとを乳化重合後、80
15 部のメチルメタクリレートを添加重合したもので
あり、試料 (c)は 85 部のメチルメタクリレ
20 部のエチルアクリレートとを乳化重合後、45
部のメチルメタクリレートを添加重合させたもの
である。又比較例として同様な重合操作にて 10
部のメチルメタクリレートと 80 部の α -オクチルア

(12)

リレートとを重合後、60部のメチルメタクリレートを加重合させて比較例(1)を、10部のメチルメタクリレート、80部のエチルアクリレートを重合後70部のメチルメタクリレートを添加重合させて比較例(2)を合成し、更に、通常の乳化重合の方法にて80部のメチルメタクリレートと70部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(3))70部のメチルメタクリレートと80部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(4))ならびポリメチルメタクリレート(比較例(5))を合成した。

上記試料を0.1g/100ml クロロホルム溶液中で25℃にて測定した還元性度はいずれも8.0~4.0の間であつた。上記試料の各8部をポリ塩化ビニル(平均重合度715)100部、ジブチル錫マレート1.8部、ナチルステアレート1.0部その他溶剤0.7部と共にヘンシエルミキサーにて混合し内温120℃にてブレンダーを終了し、以下の試験に供した。

又、軟質配合としては、ポリ塩化ビニル(平均

(18)

重合度1200)100部、ジオクチルフタレート40部、エポキシ系安定剤6部、滑剤0.8部に上記試料4部を入れ、ヘンシエルミキサーにて105~110℃迄昇温しブレンダーを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂組成物を用いて加工性を検討した結果を表-1に示した。

以下余白

(14)

表-1 (A)成分の重合後(B)成分を添加重合した例

試料番号	二段重合物の組成			加工特性					
	(A)成分 ← (B)成分		*8 rmp/°C	*4	*5	*6	*7	*8	
	*1 MMA	*2 EA-MMA			未ゲル 化物	(9) 熱着 色性	(9) 曇り 量	(9) ゲル化 時間	軟質配 合分散 性
本発明例									
(a)	70	20	10	85	A	>60	80	0.2	A
(b)	50	20	80	86	A	>60	89	0.3	A
(c)	85	20	45	84	AB	60	92	0.2	AB
比較例									
(1)	10	80	60	38	B	25	802	0.4	BC
(2)	10	20	70	36	C	80	248	0.3	D
(3)	80	70	0	82	A	20	401	2.5	A
(4)	70	80	0	38	A	55	188	1.0	A
(5)	0	0	100	85	D	>60	80	0.15	D

*1) メチルメタクリレート

*2) エチルアクリレート

*3) c = 0.10g/100ml クロロホルム中の粘度(25℃)

(15)

*4) 25mmφ 押出機を用いて厚み0.2mmのT-ダイシートを作成($C_1=120$, $C_2=160$, $C_3=180$, $C_4=190$, $D_{15}=190$)し、未ゲル化物の数を肉眼判定した。Aがよし、Dが無数にある場合で、B,Cはその中間点とする。

*5) 上記T-ダイシートを4×8mmに切りアルミ製のわくて固定後185℃に調整したゲャーオープン中に入れ熱着色の開始時間を測定した。>60は60分経過後に熱着色が開始しないことを意味する。

*6) 上記T-ダイシートを185℃にて加圧プレスして厚さ3mmのプレス板を作成しJISK-6714に準じて曇り量を測定した。曇りの小さい程透明性に優れている。

*7) プラベンダープラスチックコーダーを用いて、混練り温度190℃、回転数80rpm、充填量80g、予熱5分の条件下で測定したときの混練り抵抗が最大値を示す迄の時間(分)を表す。数値が小である程ゲル化が早く

(16)

加工が容易であることを示す。

*8) 6 インチロールを用い、160×155℃の条件にて10分間加熱後、得られたロールシートを165℃×10分の条件で加圧成形し得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼判定した。Aが分散性の良いもの、Dは未ゲル化物が多数認められるもので、B、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルアクリレートが優位量の比較例あるいは一般重合物に較べて分散性、透明性、熱着色性ならびゲル化特性のいずれにおいても優ることが明らかである。

実施例2

実施例1と同様な反応容器を用い、蒸留水200部、ジブチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部ならびメチルメタクリレート80部、n-ブチルアクリレート20部、n-オクチルメルカプタン0.01部とを仕込み窒素下65℃にて4時間連続撹拌し、重合を

(17)

なる試料(e')を合成した。

また同様な操作にて40部のメチルメタクリレートと60部のn-ブチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレートの80部とから最終生成物がメチルメタクリレート28部とn-ブチルアクリレート42部からなる(A)成分と80部のポリメチルメタクリレート(Ⅱ成分)とからなる比較例(6)を更に20部のメチルメタクリレートと80部のn-ブチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレート80部とからメチルメタクリレート14部、n-ブチルアクリレート56部、ポリメチルメタクリレート80部とからなる比較例(7)を調製した。この場合、ラテックス混合物を塩化アルミニウムを用いて塩析する際、試料(d)、(e)は極めて容易に塩析し乾燥後の粒度も良好であつたが、比較例(6)、(7)では、混合物の見掛けのガラス転移温度が常温以下になる為に常温で塩析しても硬固物は凝結し易くフレーク状を呈する為に乾燥後はフラフレーザーにして粉砕してその特性を調べた。

(19)

特開 昭49-90338 (21)

1 完結させた(A)成分)。同様な条件下でメチルメタクリレート100部のみを重合させる(Ⅱ成分)。

5 上記(A)成分のラテックス70部と(Ⅱ)成分のラテックス80部とをラテックス状で混合後、塩化アルミニウムを用いて塩析し試料(d)を合成した。従つて最終生成物においてはメチルメタクリレート56部とブチルアクリレート14部の(A)成分と80部の(Ⅱ)成分との重合体混合物となる。同様に

10 して60部のメチルメタクリレートと40部のn-ブチルアクリレートとの共重合体70部を80部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート42部とn-ブチルアクリレート28部の(A)成分と80部の(Ⅱ)成分との重合体混合物からなる試料(e)を合成した。さらに90部のメチルメタクリレートと10部のn-ブチルアクリレートからなる共重合体70部と80部のポリメチルメタクリレートをラテックス状で混合し最終生成物が、メチルメタクリレート68部とn-ブチルアクリレート7部の(A)成分と80部の(Ⅱ)成分との重合体混合物から

(18)

表-2 (A)成分と(Ⅱ)成分との重合体混合物の例

試料番号	重合体混合物の組成 (A)成分 + (Ⅱ)成分			加工特性				
	MMA	*9 BuA + MMA		未ゲル 化物	(Ⅱ) 熱着色性	(Ⅱ) 曇価	(Ⅱ) ゲル化 時間	軟・質 分散性
本発明例								
(d)	56	14	80	A	>60	88	0.2	A
(e)	42	28	80	A	60	98	0.2	A
(e')	68	7	80	A	>60	82	0.2	AB
比較例								
(6)	28	42	80	A	40	28.8	0.4	A
(7)	14	56	80	A	25	86.2	0.6	A

*9) n-ブチルアクリレート

15 (A)成分中のn-ブチルアクリレートの量の多い比較例(6)、(7)に較べて、メチルメタクリレートの量が多い本発明例(d)、(e)は曇価が少なく透明性に優れており、熱着色性も優れる他ゲル化時間も早く加工性に優る。

(20)

実施例 8

実施例 1 と同様な乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、80部のメチルメタクリレートと80部のロ-ブチルアクリレートとの共重合体(A成分)ならびにポリメチルメタクリレート(B成分)とを乳化重合法によつて合成した。この共重合体(A成分)80部と、ポリメチルメタクリレート10部とをラテックス状で混合後塩析して最終生成物がメチルメタクリレート78部ロ-ブチルアクリレート18部の(A成分)と10部のポリメチルメタクリレート(B成分)からなる試料(f)を調製した。同様にして上記共重合体の55部と45部のポリメチルメタクリレートと混合して、最終生成物が、メチルメタクリレート44部、ロ-ブチルアクリレート11部の(A成分)と45部の(B成分)とからなる試料(g)を調製した。試料(h)は実施例 3 に用いたものと同一である。又、上記共重合体の80部を70部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート84部、ロ-ブチルアクリレート6部の(A

(21)

成分と、70部の(B成分)とからなる比較例(8)を、更に80部のメチルメタクリレートと80部のロ-ブチルアクリレートとの共重合体80部をポリメチルメタクリレート70部と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート8部、ロ-ブチルアクリレート84部の(A成分)と、70部の(B成分)とからなる比較例(9)を調製した。

又、80部のメチルメタクリレートと80部のロ-ブチルアクリレートとの共重合体を塩化アルミニウムを用いて塩析しその70部とポリメチルメタクリレートの塩析物80部とをヘンシルミキサーを用いて粉末状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート56部、ロ-ブチルアクリレート14部の(A成分)と80部のポリメチルメタクリレートとの粉体混合物からなる比較例(10)を調製した。以上の試料について、実施例 1 と同様な操作で塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討した。結果を表-8に示す。

(22)

表-8

試料番号	最終重合体混合物の組成			加工特性				
	(A)成分		(B)成分	未ゲル化物	初熱着色性	(B)成分割合	初ゲル化時間	軟質分散性
	MMA	B+A+MMA						
本発明例								
(f)	72	18	10	A	>80	9.0	0.2	A
(g)	56	14	80	A	>80	8.8	0.2	A
(h)	44	11	45	AB	>80	8.8	0.2	AB
比較例								
(8)	24	6	70	C	>80	8.2	0.3	D
(9)	6	24	70	AB	50	8.6	0.4	AB
(10)	56	14	80	B	60	18.1	0.6	C

(B)成分が(A)成分より多くなると未ゲル化物が多くなる(比較例(8))、又、(A)成分中、ブチルアクリレートが低位置になると特に価値が大となり、透明性が損われる(比較例(9))。

粉体状で混合した場合は特に未ゲル化物が発生し易くなり透明性、熱着色性もラテックス状での

(23)

混合物に較べて劣る。これらに対し本発明例はすべての加工特性を満足している。

実施例 9

実施例 1 と同じ反応条件下にて、まず10部のメチルメタクリレートを重合させた(B成分)。次に70部のメチルメタクリレートと80部の2-エチルヘキシルアクリレートとの混合物を1時間にわたり滴下し、二重重合体(h)を得た。同様な操作にて80部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート50部、2-エチルヘキシルアクリレート20部との混合物を添加重合させて試料(i)を、又、45部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート85部と2-エチルヘキシルアクリレート20部との混合物を添加させて、試料(j)を調製した。

同様な操作にて70部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート10部とロ-ブチルアクリレート80部との添加重合して比較例(11)を、又、80部のメチルメタクリレートを重合後80部の2-エチルヘキシルアクリレートを添

(24)

加重台させて比較例(12)を調製した。実施例1と同様な操作にて加工性を検討した結果を表-4に示す。

表-4 (B)成分の重合体(A)成分の添加量台の例

試料番号	二段重合物の組成			加工特性				
	(B)成分 ←	(A)成分	*10	未	ゲル	ゲル	ゲル	軟化
	MMA ←	MMA	2EHA	化	物	化	化	性
				物	物	物	物	物
本発明例								
(b)	10	70	20	A	>60	8.5	0.2	A
(i)	80	50	30	A	>60	8.4	0.2	A
(j)	45	35	20	A	60	8.4	0.2	A
比較例								
(11)	70	10	20	AB	45	22.8	0.4	B
(12)	40	0	20	AB	80	22.4	0.6	B

*10 2-エチルヘキシルアクリレート

(A)成分中、2-エチルヘキシルアクリレートが優位量の場合、すなわち、比較例(11)は特に(25)

表-5 (A)成分のモノマー組成の例

試料番号	重合体混合物の組成							加工特性		
	(A)成分	*11	*12	*13	*14	*15	*16	未	ゲル	ゲル
	MMA, MA, AN, St, BMA, DVB, EDMA							化	物	化
								物	物	物
(1)	50	20	-	-	-	-	-	80	A	8.3
(ii)	50	15	5	-	-	-	-	80	A	8.4
(n)	50	15	-	5	-	-	-	80	A	10.5
(o)	50	5	-	-	15	-	-	80	A	8.1
(p)	49.9	20	-	-	-	0.1	-	80	A	8.2
(q)	49.9	20	-	-	-	-	0.1	80	A	2.8

*11 メチルアクリレート

*12 アクリロニトリル

*13 スチレン

*14 n-ブチルメタクリレート

*15 ジビニルベンゼン

*16 エチレンジグリコールジメタクリレート

実施例6

本発明によつて得られる種々の加工特性について(27)

特開 昭49-90338 (23)

優位が大で透明性が劣るほか、熱変色性に劣ることが大きな欠点である。比較例(12)についても同様なことが言える。2-エチルヘキシルアクリレートが優位量になるような成分を含まない本発明物はすべての加工特性において比較例に優る。

実施例5

実施例2と同様な条件で表-5に示すような重合体混合物(1), (ii), (n), (o), (p), (q)を調製し、加工特性を検討した。結果を表-5に示す。いずれも加工性は良好であつた。

以下余白

(26)

て、一例として実施例2で合成した試料(d)を用いた場合の検討結果を以下に示す。試料(d)を含まぬ場合を比較例としてある。

1) 実施例1に示した条件にて25mmφ押出機にて成形したT-ダイシートを1mm厚に加圧プレスシタシベル試片を作製して125℃にて引張試験(引張速度50mm/分、試験20mm)を行つたところ、試料(d)を含まない場合の伸度が200多であるのに対して試料dを8部含む試料は460多の伸度を示した。

2) 更に加圧プレス板を用いて160℃に加温後、真空成形をおこなつたところ試料(d)を含まぬものは簡単に破れ凹形不能であつたが試料(d)を8部含む試料は厚破りが可能であつた。

3) ポリ塩化ビニル(平均重合度71.5)90部、MBS樹脂(メチルメタクリレート; ブタジエン; スチレン共重合樹脂: 「メタクレンC-200」、三菱レイヨンK.K製)10部およびオクチルメルカプタド系安定剤1.5部、エポキシ系安定剤1.5部、ブチルステアレート1.0部、脂肪族

(28)

のポリグリコールエステル0.5部に試料(4)を1部混合し、40 mmφのブロー成形機を用いてブロー成形性のテストを行つたところ、試料(4)を含む場合は8時間運転してもブローボトルの表面は美事な光沢があり成形性も良好であつたが、試料(4)を含まぬものは運転開始後、約1時間でボトルの表面が肌荒れし、フローマークが顯著になつた。即ち、試料(4)を混合することにより長時間、安定な運転が可能である。

4) 塩化ビニル樹脂(平均重合度1200)100部、鉛系安定剤2.2部、ブチルメタアレート0.7部、ステアリン酸0.8部および市販の耐候性耐衝撃性改質材10部と共に試料(4)を1部混合し、40 mmφ押出機にて中空パイプを成形したところ、表面つやの良くゲル化の進んだパイプが長時間に渡つて成形できた。試料(4)を含まぬものはフローマークの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 実施例1で示した軟質配合にて試料(4)を8部含むロールシートを同様な条件で作成後8 mm

(29)

厚に加圧プレスレジンベル試片となして80℃にて引張り試験を行つたところ強度、伸度共に試料(4)を含むものが大であつた。

6) 酢酸ビニル含量10%の塩化ビニル系共重合体(平均重合度800)10.0部、ジブチル錫マレート2.2部ブチルメタアレート1.0部、ステアリン酸0.5部と共に試料(4)8部を混合し、得られた塩化ビニル系樹脂組成物のゲル化速度をプラスチックオーダーを用いて測定したところ、0.2分で混練抵抗が最大値を示しゲル化は良好であつた。試料(4)を含まぬものは、ゲル化が遅く、混練抵抗が最大値を示す迄に85分要した。

特許出願人

三菱レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朋
 弁理士 西 館 和 之
 弁理士 内 田 幸 男
 弁理士 山 口 昭 之

(30)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.